

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年4月1日 (01.04.2004)

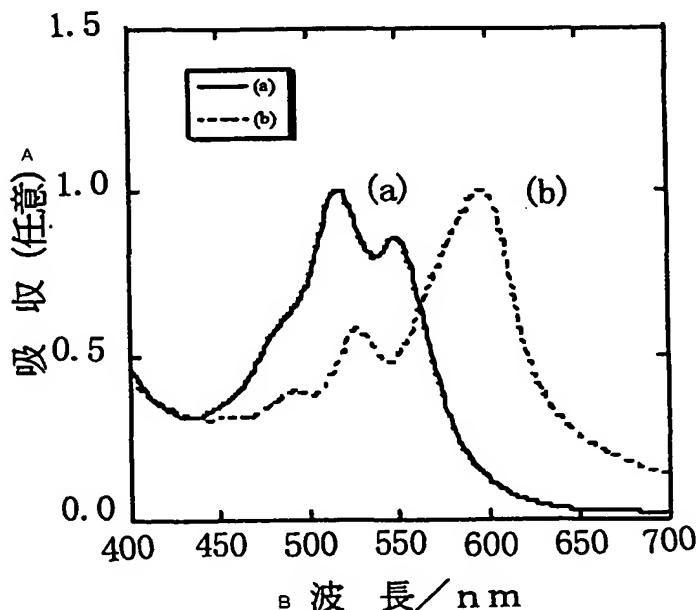
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/026967 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09B 67/02, 67/10, 67/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004229
- (22) 国際出願日: 2003年4月2日 (02.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-252389 2002年8月30日 (30.08.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中西 八郎 (NAKANISHI,Hachiro) [JP/JP]; 〒980-0813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋1-3-2-405 Miyagi (JP). 馬場 耕一 (BABA,Koichi) [JP/JP]; 〒980-0000 宮城県仙台市太白区郡山6-5-105 Miyagi (JP). 笠井 弥生 (KASAI,Hitoshi) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県仙台市太白区郡山6-5-105 Miyagi (JP). 及川 英俊 (OIKAWA,Hidetoshi) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県仙台市太白区郡山6-5-13-503 Miyagi (JP). 岡田 修司 (OKADA,Shuji) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県仙台市太白区郡山6-5-8-505 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 宮本 晴視 (MIYAMOTO,Harumi); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 國際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL PROCESS FOR PRODUCING PIGMENT NANOPARTICLE

(54) 発明の名称: 顔料ナノ粒子の新規な製造方法



A...ABSORPTION (ARBITRARY)  
B...WAVELENGTH (nm)

(57) Abstract: A process for producing fine high-concentration nanometer-size particles of an organic pigment, which comprises dissolving the organic pigment in an amide solvent, especially an organic solvent comprising at least 50 vol.% 1-methyl-2-pyrrolidinone, and introducing the resultant pigment solution with stirring into a solvent which is compatible with the organic solvent and is a poor solvent for the organic pigment. The pigment may be a quinacridone pigment, phthalocyanine pigment, etc. The production conditions can include any of ordinary pressure to a subcritical or supercritical state.

(57) 要約: 有機顔料をアミド系溶媒、特に1-メチル-2-ピロリジノンを少なくとも50容量%以上含む有機溶媒に溶解させた後、前記溶媒と相溶性であり前記有機顔料に対する貧溶媒中に前記顔料溶液を搅拌条件下で注入する高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。顔料としてはキナクリドン顔料、フタロシアニン顔料などに適用でき、製造条件として、常圧～亞臨界乃至超臨界状態を採用することができます。

## 明細書

## 顔料ナノ粒子の新規な製造方法

## 技術分野

本発明は、アミド系溶媒を少なくとも50容量%以上含む有機溶媒を用いて、有機顔料の高濃度の溶液を調製し、次いで、前記溶液を前記有機顔料に対する貧溶媒中に攪拌下で注入して前記有機顔料のナノサイズの微粒子の高濃度の分散液とする工程を含むナノサイズの有機顔料微粒子、特にナノサイズの有機顔料微結晶粒子を製造する方法に関する。

攪拌下とは、回転攪拌機を使用する場合は2000±1500 rpmの条件を、亜臨界または超臨界では乱流条件のような攪拌状態を意味する。

## 背景技術

有機顔料は、色相が豊富であり、着色性、透明性などの特性も良いことから、印刷インキ、インクジェットインキ、電子写真カラートナー、カラーフィルター、反射型ディスプレイ、化粧料、プラスチック類の着色剤などとして広い分野で使用されている。また、有機顔料の中には前記着色剤としての用途とは異なる機能性材料、例えば光電子特性、EL特性などを利用した技術分野において、前記特性を利用した構成材料としてもその利用が検討されている。顔料を前記多くの用途において使用する場合、顔料粒子のサイズ、形状、結晶型などは、分散性、着色性、耐候性、耐光性、加工時の熱安定

性などに影響する重要な特性である（文献1；Dyes and Pigments 21(1993) 273-297）。例えば、印刷インキ、インクジェットインキ用の有機顔料を含む液状の製品では、チキソトロピー性、着色性、および顔料の貯蔵中における分散安定性を良くするには、顔料の粒径や結晶型を制御することおよび粒径を揃えることは、重要な要素である。また、前記顔料の粒径や結晶型の制御、および粒径の均一性などは、電子写真トナーにおける静電的安定性、化粧料における着色性、分散安定性などにおいても、また、耐光性、耐候性などに影響する重要なファクターである。更に、前記機能性材料の開発においても、その機能に適した顔料誘導体化合物の開発と共に、開発された材料の粒径や結晶型および粒径の均一性などと機能性材料としての特性、例えば光電子特性、EL特性、光導電特性に対する至適関連を見出すことが重要である。

前記有機顔料に要求される特性の製品が、有機顔料の合成法を改良することにより得られるようすることは理想であるが、現段階では前記理想を満足させる有機顔料の製造技術に到達していない。特に、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料は、着色剤としては安定性、安全性などの点で優れていること、光電子特性、EL特性を利用した分野での利用も大いに期待されていることなどから、新しい有機顔料粒子の製造方法が研究されている。しかしながら、新しい方法で得られた顔料においても、合成で得られた粗顔料を、精製し、粒子の粒径などを所望の条件に合うようする後処理する工程、および、結晶型を着色剤および機能性材料に要求される特性に合うものに調整する溶媒処理などが必須である。

これらの粗顔料の処理は、特に顔料としての要求に合致させるこ

とを目的とするものであることから、顔料化処理と言われている。

ところで、これらの顔料は一般的には、汎用の溶媒には溶けないので、顔料化処理には粉碎、硫酸溶液からの結晶化および結晶化粒子の洗浄などの工程を含み、エネルギー消費、環境適合性の点で満足できるものではないし、製品の特性の面でも、粒径が充分小さく、単分散型の分散液を製造するということからは理想とは程遠いものであった。

本発明者らは、有機化合物のナノサイズの粒子を製造する技術の開発研究をしてきた。前記開発の中で、有機化合物を比較的取り扱いやすい有機溶媒を用いて溶液を調製し、調製された溶液を前記化合物に対しては貧溶媒であり、かつ前記溶液の調製に使用された有機溶媒とは相溶性である貧溶媒中に激しく攪拌しながら注入して、前記有機化合物のナノサイズの粒子を沈殿させて製造する、再沈法という技術を確立している（文献2；特開平6-79168号公報）。

文献2の〔0008〕では「他方、通常の溶媒に溶解しないフタロシアニン顔料等の有機顔料を半ば反応させつゝ硫酸に溶解後、水中に分散、混練して微小粒子を得るアシドペースティング法が、例えば、F. H. モーザ（Moser）ほか著「ザ フタロシアニンズ（The Phthalocyanines）第II巻」35～37頁（1983年CRCプレス出版）に開示されている。これは、顔料微粒子を得る特殊方法であり、強酸を用いるために適用できる材料の種類が限定され、かつ、一般に純度が低下する」と記載している。

また、超臨界または亜臨界溶液からサブミクロンのキナクリドン系顔料微結晶を再沈法を用いて、粗粒のキナクリドン系顔料から製造する方法も提案している（文献3， WO 02/092700 A1, 2002年11

月21日、国際公開、特願2002-580681、平成13年5月15日（特願2001-144706））。

ここでは、ナノサイズのキナクリドン系顔料が得られることが記載されているけれども、工業的な生産技術としてはまだ検討の余地があるものであった。このことは、前記顔料を供給する競争製造者として、インドおよび中国の製造業者が価格競争を武器に進出しており、高品質の量産技術の開発が、前記競争に勝つために必須となっている。

このような中で、前記硫酸を用いる技術に代わる技術としては、アライドケム社から、キナクリドン顔料を、粗のキナクリドンを8倍量のPPA（ポリリン酸）と85°C～100°Cで4～18時間加熱し、これをキナクリドンの20倍量のメタノールに投入して1時間煮沸し、水洗して取り出し、明るい赤ないし紫色の顔料とする技術の報告がある。また、粗のβ型キナクリドンをPPAに溶かし、低級脂肪族アルコールで再生させるとγ型に変わると、変性アルコールで処理するとβ型のままで採取できることが報告されている。  
〔文献4、永井 芳男、西 久夫、「染料と薬品」第13巻、p 81-107（88-89）、（1968）〕。

また、「日本画像学会誌」Vol.37, No.4, (9)～(15)頁には、 $\alpha$ 型オキソチタニウムフタロシアニン顔料（Pc顔料と略称する）をバインダー樹脂に分散して光半導体における電荷発生層を形成すること、そこで使用されるPc顔料の粒径は0.1 μmより小さいものが使用されること、また、前記粒径を持ち結晶型が定まった

Pc 顔料を得るために、アセトニトリル中で 20 時間またはクロロホルム中で 10 時間攪拌下で環流して  $\alpha$  型オキソチタニウムフタロシアニン顔料を製造することが記載されている〔(10) 頁〕。

しかしながら、硫酸を使用しない、上記いずれの顔料化処理においても、簡易性および生産性などの面で充分とは言えない。従って、環境問題、エネルギー問題などを解決した、所望の顔料粒径および結晶型を有する有機顔料が得られる顔料化処理技術を開発することが重要である。

本発明の課題は、前記従来技術の問題点を解決した、工業的に有用な顔料化処理技術を提供することである。本発明者らは前記課題を解決するために、種々の溶媒系を用いて試行錯誤する中でアミド系溶媒、特に高温度加熱したアミド系溶媒が、前記有機溶媒にほとんど溶解性を示さない有機顔料、特にキナクリドン顔料やフタロシアニン顔料を高濃度で溶解することを見出した。そして、これを前記顔料の貧溶媒、特に充分冷却した貧溶媒中に、攪拌下注入することにより、高濃度の顔料分散液を製造することができるを見出し前記課題を解決することができた。

また、アミド系溶媒の中でも、1-メチル-2-ピロリジノンは、分子間の水素結合だけでなく、これと同時に、1-メチル-2-ピロリジノンの、石炭の様な多環芳香族が発達した化合物を層間に侵入して溶解する特有の溶媒特性により、平面状の  $\pi$  電子共役分子同士の強い分子間相互作用を断ち切って有機顔料を高濃度で溶解し、高濃度の有機顔料溶液が得られることを偶然発見した。その偶然の発見と本発明者が鋭意努力研究してきた再沈法が結びついて前記課題が解決できたものである。

## 発明の開示

本発明は、(1)有機顔料をアミド系溶媒を少なくとも50容量%以上含む有機溶媒に溶解させた後、前記溶媒と相溶性であり前記有機顔料に対する貧溶媒中に前記顔料溶液を攪拌条件下で注入する高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法である。

(2)好ましくは、有機顔料がアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、シアニン系顔料、メロシアニン系顔料、フラーレン系顔料、多環芳香族系顔料、またはポリジアセチレン系顔料であることを特徴とする前記(1)の高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法であり、

(3)より好ましくは、有機顔料がキナクリドン系またはフタロシアニン系のものであることを特徴とする前記(2)高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法である。

また、(4)好ましくは、アミド系溶媒が1-メチル-2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミドおよびヘキサメチルホスホリックトリアミドから選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(1)～(3)の各有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法であり、更に、(5)好ましくは、注入する貧溶媒が水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液またはこれらの2種以上の混合溶媒から選択

されることを特徴とする前記（1）～（4）の各有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法であり、（6）より好ましくは、有機顔料の溶媒として1-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノンおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンからなる群から選択される少なくともに1種からなる溶媒または前記溶媒を少なくとも50容量%以上含有する混合有機溶媒を用い、貧溶媒として水および／またはアルコール系溶媒を用いることを特徴とする前記（2）または（3）の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法である。

また、（7）好ましくは、溶液の調製を常圧で最高沸点に近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された $0.5 \text{ mmol/L}$ ～ $100 \text{ mmol/L}$ の高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする前記（1）～（6）の各ナノサイズの微粒子を製造する方法である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の貧溶媒として水を用いて得られたナノキナクリドン結晶の走査型電子顕微鏡像である。

第2図は、前記第1図の走査型電子顕微鏡像のサンプル像を目視観察し、生成したナノキナクリドン結晶のサイズを測定し、平均粒径の粒度分布を作製したものである。

第3図は、実施例1のナノキナクリドン結晶の粉末X線回折を示す。 $2\theta$ が $6.099$ 、 $13.816$ および $26.153$ に三本のピークを有しており $\gamma$ 型と考えられる。

第4図は、実施例1の2の貧溶媒としてメタノールを用いて得られ

たナノキナクリドン結晶の粉末X線回折を示す。2θの26.870にピークを有しており、 $\alpha$ 型と考えられる

第5図は、貧溶媒である水に注入する溶液濃度を1 mM (a)、3 mM (b)、5 mM (c) および10 mM (d) に変えて作成したナノキナクリドン結晶の特性を、水分散液の吸収スペクトルとして示す。

第6図は、実施例1 (a) および2 (b) で得られたナノキナクリドン結晶の水分散液の吸収スペクトルとして示す。(a) は520、550 nmに2本の吸収ピークを有し、 $\gamma$ 型であることが確認できる。(b) は吸収ピーク位置が600 nmを越えており、 $\alpha$ 型であることが確認できる。

第7図は、実施例3で得られたナノチタニルフタロシアニン結晶の走査型電子顕微鏡像である。

第8図は、前記第7図の走査型電子顕微鏡像のサンプル像を目視観察し、生成したナノチタニルフタロシアニン結晶のサイズを測定し、平均粒径の粒度分布を作製したものである。

第9図は、実施例3で得られたナノチタニルフタロシアニン結晶の粉末X線回折を示す。2θの26.49に一本だけ強いピークを有しており、従来には無かった新規結晶型である。

第10図は、実施例3で得られたナノチタニルフタロシアニン結晶の水- $t$ -ブタノールの混合貧溶媒分散液の吸収スペクトルとして示す。

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明の顔料微粒子の製造方法によりナノ結晶顔料の製造の

対象となる顔料は、アミド系溶媒を少なくとも50容量%を含む有機溶媒に充分な溶解度を持ち、水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液のような前記アミド系の溶媒と相溶性であり、かつ前記顔料に対して貧溶媒（定義：溶解度 $1 \mu\text{mole/L}$ 以下）となる溶媒の組み合わせが存在すれば良い。水、アルコール系溶媒、例えば炭素数4までの低級アルコール、アセトンなどの貧溶媒と組み合わせることにより、前記ナノ結晶顔料の製造方法の適用が可能となったキナクリドン系顔料、フタロシアニン系、特に金属フタロシアニン系、ジアゾ系顔料などにおいては、従来ナノサイズの結晶粒子が得にくい顔料であったことを考えると有用である。

アミド系溶媒としては、1-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノンおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを特に好ましい溶媒として挙げることができる。

B. 生成する顔料微結晶のサイズ、生成微粒子の結晶型を制御し、2次粒子の生成を抑制するために、更に、カチオン性、アニオン性、またはノニオン性の界面活性剤を添加することも可能である。反応性界面活性剤も微細粒子の製造には有利である。

C. 有機顔料の溶液の調製条件は、常圧における溶剤の沸点までの温度～溶媒の亜臨界、超臨界条件を採用することができる。環流条件下でも良い。

有機顔料の溶液濃度は、高密度の顔料分散液を生産するという観点からすれば高いほど良いが、溶液の調製の容易性、生産性を考慮すると、 $0.5 \text{mole/L} \sim 100 \text{mole/L}$ が好ましい。設備的

## 10

観点観点からは、常圧における溶媒の沸点までの温度の条件が有利である。

D. 貧溶媒の条件は、顔料の析出条件を調整する注入速度、前記有機顔料の溶液の温度よりできる限り低い貧溶媒温度条件であり、常圧から亜臨界、超臨界条件の範囲を選択できる。

因みに、注入速度は、貧溶媒 1 mL ~ 50 L に対して、注入溶液 ( $10 \mu L$  ~  $400 mL$ ) を  $10 \mu L$  / 秒 ~  $10 mL$  / 秒で行う。貧溶媒の攪拌を行う場合、2次粒子の生成など抑制のために乱流条件、回転攪拌機の場合  $2000 \pm 1500 rpm$  という条件下で行う。

### 実施例

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明する。これは本発明の有用性を更に明確にすることを意図するものであって、本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1 :

非置換直鎖状キナクリドン顔料を、1-メチル-2-ピロリジノン〔通称名：N-メチルピロリドン（NMP）〕 $200 \mu L$  中に、それぞれ 1、3、5 および  $10 mM$ 、室温下で溶解し、均一な溶液とした。前記調製したそれぞれの溶液を、攪拌機により  $1500 rpm$  と、激しく攪拌させた  $10 mL$  の水中に注入した。得られた微粒子キナクリドン顔料の走査型電子顕微鏡像を撮り、サンプル像を目視観察し、生成した微粒子キナクリドン顔料のサイズを測定し、平均粒径の粒度分布を作製した。走査型電子顕微鏡像を第 1 図に、粒度分布を第 2 図に示す。これらの測定から得られたキナクリドン顔

## 1 1

料の結晶サイズの平均は 20 nm であった。

前記得られたキナクリドンナノ結晶の粉末 X 線回折を第 3 図に示す。

第 3 図において、 $2\theta$  が 6.099、13.816 および 26.153 に三本のピークを有しており  $\gamma$  型と考えられる。

溶液濃度を 1 mM (a)、3 mM (b)、5 mM (c) および 10 mM (d) に

1 0

変えて作成したキナクリドンナノ結晶特性を水分散液の吸収スペクトルとして第 5 図に示す。

第 6 図の (a) は前記水を貧溶媒として製造したキナクリドンナノ結晶の分散液の吸収特性であり、520、550 nm に 2 本の吸収ピークを有し、 $\gamma$  型であることが確認できる。また、溶液の濃度が高くなることに伴い、分散液の吸光度も比例的に増大する。

## 実施例 2

実施例 1 と同様にキナクリドン顔料溶液を調製した。有機顔料濃度 5 mM である  $200 \mu L$  の均一溶液を調製した。前記調製した溶液を、攪拌機により 1500 rpm と、激しく攪拌させた 10 mL のメタノール中に注入した。得られた微粒子キナクリドン顔料のサイズを実施例 1 と同様の方法により測定し、平均粒径と粒度分布を作製した。得られたキナクリドンナノ結晶の粉末 X 線回折を第 4 図に示す。 $2\theta$  の 26.870 にピークを有しており、得られたキナクリドンナノ結晶は  $\alpha$  型と考えられる。使用する貧溶媒を変えることにより得られるキナクリドンナノ結晶の結晶型を制御できることを示している。

## 1 2

第6図の(b)は、実施例2の貧溶媒としてメタノールを用いて得られたキナクリドンナノ結晶の吸収ピークスペクトルであり、吸収ピーク位置が600 nmを越えており、 $\alpha$ 型であることが確認できる。貧溶媒の種類によっても、結晶型が異なるキナクリドン顔料微粒子が得られることを更に明確にすることができた。

## 実施例3

前記実施例における顔料をチタニルフタロシアニンに代え、溶媒としてNMP-ピリジンの1:1の混合溶媒を用い1 mM溶液5 mLを調製した。これを1500 rpmと、激しく攪拌した水-メタノールの混合貧溶媒20 mLに、室温下で一気に注入した。得られたチタニルフタロシアニンナノ結晶の電子顕微鏡像を前記実施例と同様に走査型電子顕微鏡を用いて作成した。実施例1と同様に走査型電子顕微鏡像からのサンプルを目視観察し、生成した微粒子チタニルフタロシアニン顔料ナノ結晶のサイズを測定し、平均粒径の粒度分布を作製した。走査型電子顕微鏡像を第7図に、粒度分布を第8図に示す。結晶サイズは平均30 nmであった。

また、作成したチタニルフタロシアニンナノ結晶の粉末法X線回折を第9図に示す。2θの26.49に一本だけ強いピークを有しており、従来には無かった新規結晶型であることが分かった。

また、チタニルフタロシアニンナノ結晶分散液の吸収スペクトルを第10図に示す。吸収ピーク位置が900 nmにあり、カットオフ波長が960 nmであり、非常に長波長側にまで吸収帯を有している。この特性は従来のチタニルフタロシアニン結晶にはない吸収であり、前記粉末X線回折の新規特性と合わせて考えると、新規な

## 1 3

結晶系であることを裏付けている。この実施例で得られた結晶の吸収は、従来のチタニルフタロシアニン結晶において吸収の幅が最も高性能とされたY型以上に広がっている。且つ、微小サイズであり、分散薄膜として使用するにも有用である。

## 実施例 4

2つの置換基を有する2,9-ジメチルキナクリドン顔料を、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン200 μL中に濃度5 mMで、室温下にて溶解し、均一な溶液とした。前記調製した溶液を攪拌機により1500 rpmという激しく攪拌させた10 mLの水中に注入した。

得られた微粒子キナクリドン顔料のサイズや結晶型を測定した結果、それぞれ、20 nm、γ型という実施例1と同じ結果が得られた。また、溶液の濃度を高くすると、それに伴って分散液の吸光度が比例的に増大する傾向も実施例1と同様であった。

## 産業の利用可能性

以上述べたように、アミド系溶媒を有機顔料の溶液調製用の溶媒として用い、この溶液を再沈法による有機微結晶を製造する技術を構成できる貧溶媒と組み合わせることにより、高濃度の顔料分散体が得られ、有機顔料微粒子、特にナノサイズの微粒子の高効率の製造方法を提供できたという、優れた効果をもたらす。更に、貧溶媒の選択により異なった結晶型の顔料が得られることが分かり、簡単な製造条件の変更により所望の結晶構造の有機顔料が製造できる技術を提供した点でも、顕著な効果をもたらすものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 有機顔料をアミド系溶媒を少なくとも50容量%以上含む有機溶媒に溶解させた後、前記溶媒と相溶性であり、且つ前記有機顔料に対しては貧溶媒となる溶媒中に前記顔料溶液を攪拌条件下で注入する高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。
2. 有機顔料がアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、シアニン系顔料、メロシアニン系顔料、フラーレン系顔料、多環芳香族系顔料、またはポリジアセチレン系顔料である請求の範囲1に記載の高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。
3. 少なくとも有機顔料がキナクリドン系またはフタロシアニン系のものである請求の範囲2に記載の高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。
4. アミド系溶媒が1-メチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミドおよびヘキサメチルホスホリックトリアミドからなる群から選択される少なくとも一種である請求の範囲3に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。
5. アミド系溶媒が1-メチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチ

## 1 5

ルアセトアミド、N-メチルプロパンアミドおよびヘキサメチルホスホリックトリアミドからなる群から選択される少なくとも一種である請求の範囲項1に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

5. アミド系溶媒が1-メチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミドおよびヘキサメチルホスホリックトリアミドからなる群から選択される少なくとも一種である請求の範囲2に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

6. 貧溶媒が水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液またはこれらの2種以上の混合溶媒から選択される請求の範囲1に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

7. 貧溶媒が水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液またはこれらの2種以上の混合溶媒から選択される請求の範囲2に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

8. 貧溶媒が水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性

## 1 6

溶液またはこれらの2種以上の混合溶媒から選択される請求の範囲3に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

9. 貧溶媒が水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液またはこれらの2種以上の混合溶媒から選択される請求の範囲4に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

10. 有機顔料の溶媒として1-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノンおよび1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンからなる群から選択される少なくともに1種からなる溶媒または前記溶媒を少なくとも50容量%以上含有する混合有機溶媒を用い、貧溶媒として水および/またはアルコール系溶媒を用いる請求の範囲9に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

10. 有機顔料の溶媒として1-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノンおよび1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンからなる群から選択される少なくともに1種からなる溶媒または前記溶媒を少なくとも50容量%以上含有する混合有機溶媒を用い、貧溶媒として水および/またはアルコール系溶媒を用いる請求の範囲3に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

11. 溶液の調製を常圧で最高沸点に近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された0.5mmol/L～100mmol/Lの高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する低い温度の貧溶媒に注入する請求の範囲1に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

12. 溶液の調製を常圧で最高沸点に近い加熱下～超臨界条件で

## 1 7

の加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された0.5m mol/L～100m mol/Lの高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲2に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

1 3 . 溶液の調製を常圧で最高沸点近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された0.5mmol/L～100mmol/Lの高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する最低温度までの低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲3に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

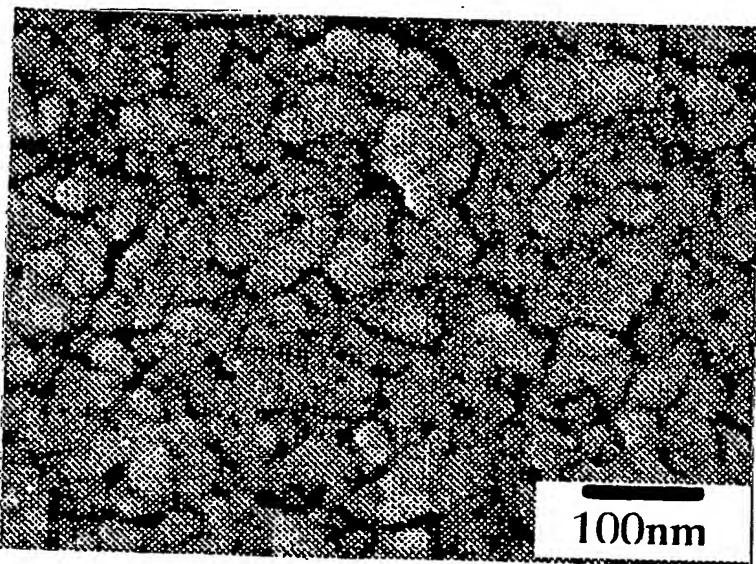
1 4 . 溶液の調製を常圧で最高沸点近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された0.5mmol/L～100mmol/Lの高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する最低温度までの低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲4に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

1 5 . 溶液の調製を常圧最高沸点近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された0.5mmol/L～100mmol/Lの高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する最低温度までの低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲4に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

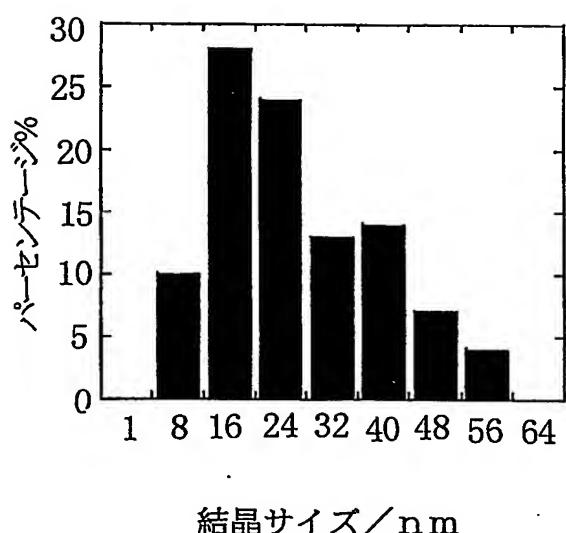
1 6 . 溶液の調製を常圧で最高沸点近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された0.5mmol/L～100mmol/Lの高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する最低温度までの低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲5に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

1 / 5

第1図



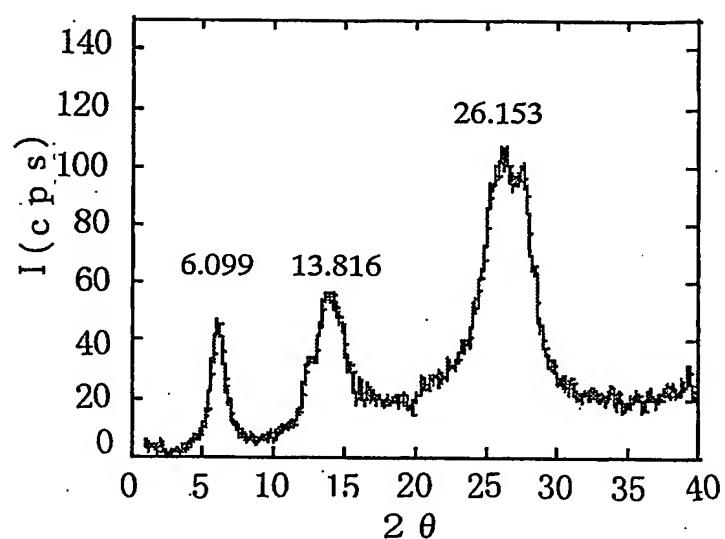
第2図



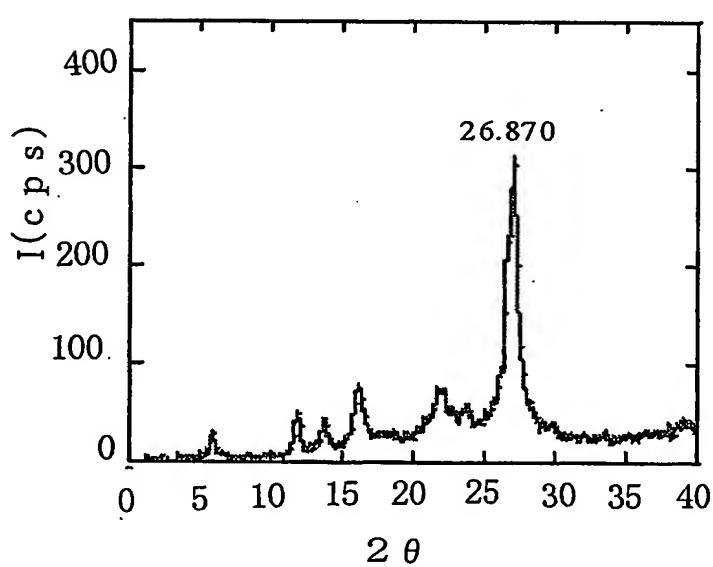
結晶サイズ/nm

2 / 5

第3図

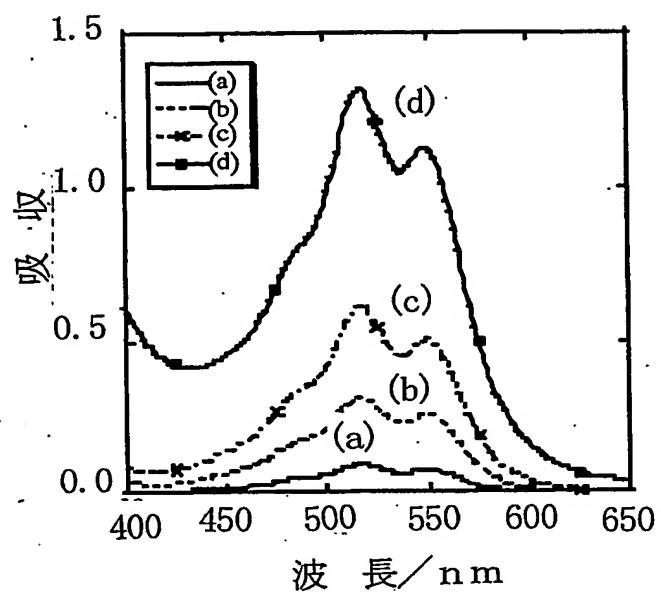


第4図

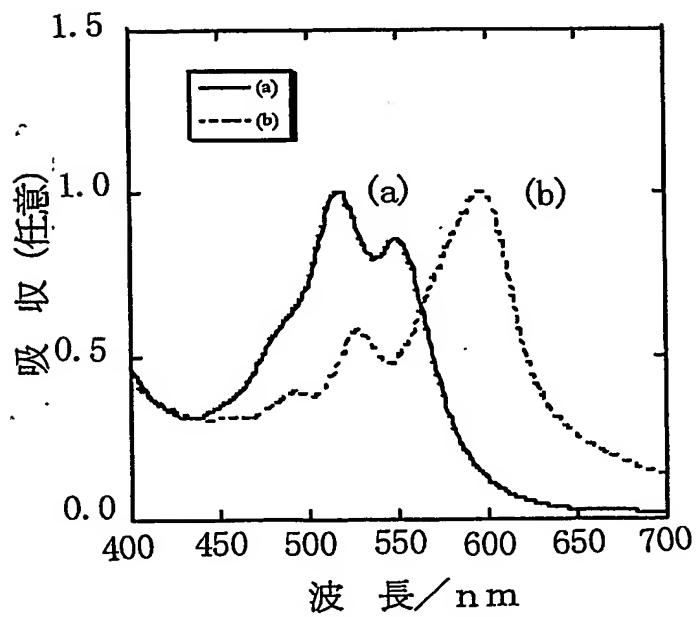


3 / 5

第5図

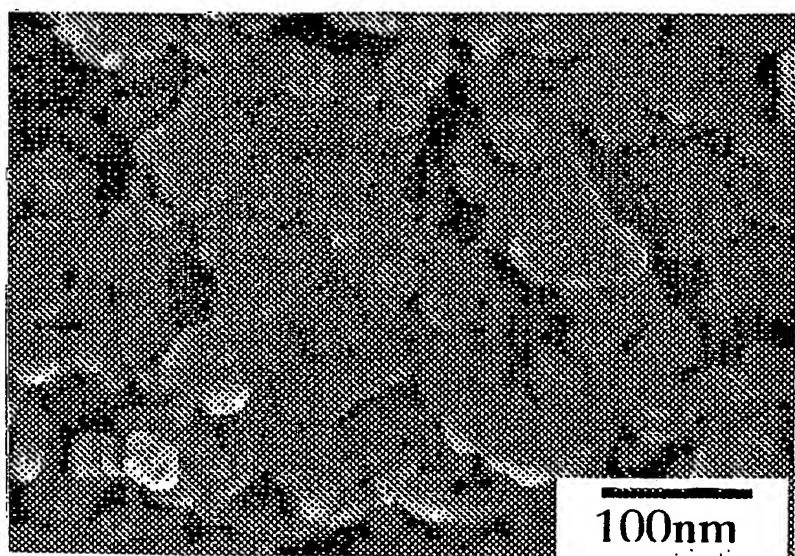


第6図

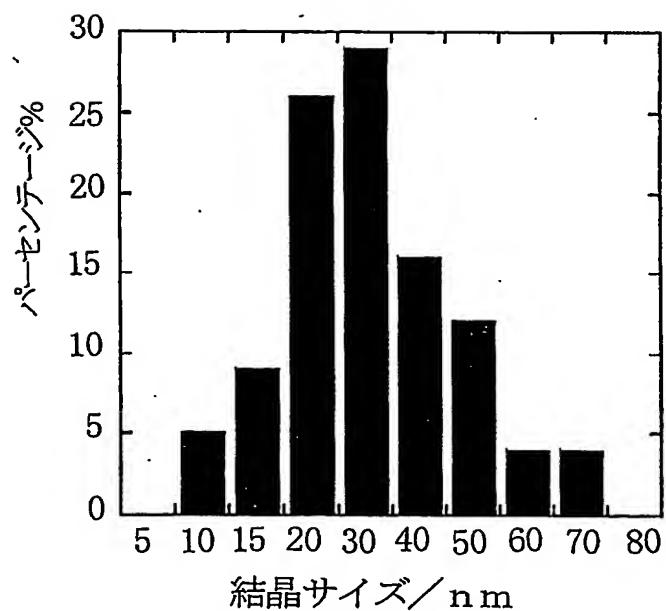


4 / 5

第7図

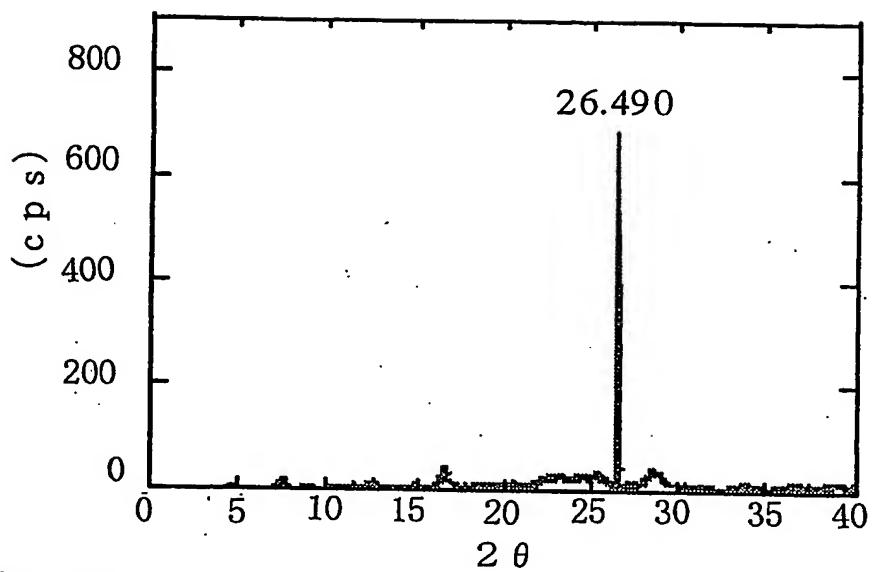


第8図

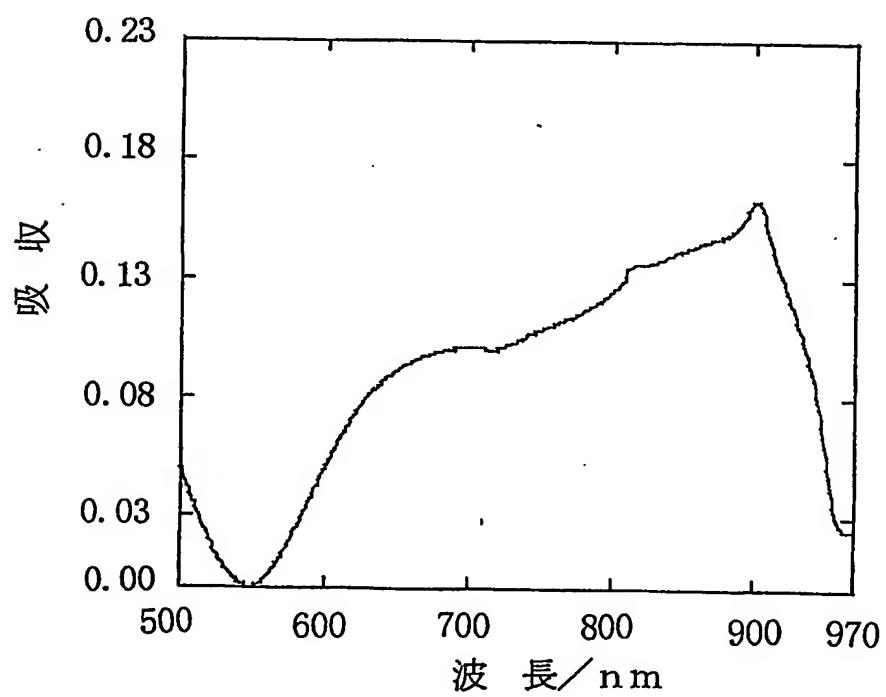


5 / 5

第9図



第10図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04229

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C09B67/02, 67/10, 67/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09B67/02, 67/10, 67/20, B01J19/00, C09D17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-130974 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 May, 1999 (18.05.99), Claims; Par. Nos. [0021] to [0024], [0031], [0034]; examples (Family: none)	1-16
Y	WO 92/3380 A1 (THE UNIVERSITY OF ROCHESTER), 05 March, 1992 (05.03.92), Claims; page 1, lines 6 to 9; page 6, lines 23 to 26; page 15, lines 28 to 30 & EP 544657 A1 & US 4997454 A & JP 6-501872 A	1-16
A	JP 6-79168 A (Hitoshi KASAI), 22 March, 1994 (22.03.94), (Family: none)	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"&amp;" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search

01 July, 2003 (01.07.03)

Date of mailing of the international search report

22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04229

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-26774 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 January, 2000 (25.01.00), (Family: none)	1-16
A	JP 2002-138229 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 May, 2002 (14.05.02), (Family: none)	1-16

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(I.P.C.))

Int. C1' C09B 67/02, 67/10, 67/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(I.P.C.))

Int. C1' C09B 67/02, 67/10, 67/20, B01J 19/00, C09D 17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-130974 A(大日本インキ化学工業株式会社) 1999.05.18,	1-16
Y	特許請求の範囲, [0021]-[0024], [0031], [0034], 実施例 (ファミリーなし)	
Y	WO 92/3380 A1(THE UNIVERSITY OF ROCHESTER) 1992.03.05, CLAIMS, page 1 line 6-9, page 6 line 23-26, page 15 line 28- 30 & EP 544657 A1 & US 4997454 A & JP 6-501872 A	1-16
A	JP 6-79168 A(笠井均) 1994.03.22 (ファミリーなし)	1-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01.07.03	国際調査報告の発送日 22.07.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 松本 直子 4H 9546 

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2000-26774 A(三井化学株式会社) 2000.01.25 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-138229 A(三菱化学株式会社) 2002.05.14 (ファミリーなし)	1-16